

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федеральный закон «Об охране окружающей среды» № 7-ФЗ от 10.01.2002 г.
2. Водный кодекс Российской Федерации № 167-ФЗ от 16.11.1995 г.
3. Рациональное использование водных ресурсов / С.В. Яковлов, Н.В. Прозоров, Е.Н. Иванов, И.Г. Губий. — М.: Высшая школа, 1991. — 400 с.
4. Когановский А.М., Семенюк В.Д. Обратное водоснабжение химических предприятий. — Киев: Будивельник, 1975. — 231 с.
5. Григорук Н.О., Пушкарев Г.П. Водоснабжение, канализация и очистка сточных вод коксохимических предприятий. — М.: Metallurgia, 1987. — 119 с.
6. Кучеренко Д.И., Гладков В.А. Обратное водоснабжение. — М.: Стройиздат, 1980. — 169 с.
7. Федеральный закон «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения» № 52-ФЗ от 30.03.1999 г.

Поступила 29.11.2006 г.

УДК 628.168.3

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ РАБОТЫ ВОДОБОРОТНОГО ЦИКЛА ПРОМЫШЛЕННОГО ПРЕДПРИЯТИЯ В БЕСПРОДУВОЧНОМ РЕЖИМЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЦИНК-БИХРОМАТ-ФОСФАТНОГО ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ И ОТЛОЖЕНИЙ СОЛЕЙ ЖЕСТКОСТИ

Г.В. Ушаков, Г.А. Солодов

Кузбасский государственный технический университет  
E-mail: ekosys@kuzbass.net

*Перевод водооборотного цикла промышленного предприятия на беспродувочный режим работы позволил исключить сброс в промливневую канализацию оборотной воды и уменьшить суммарное количество промливневых сточных вод, сбрасываемых в реку Томь. Одновременно снизился расход свежей речной воды на подпитку водооборотного цикла.*

Системы оборотного водоснабжения является одним из важнейших элементов технологического комплекса предприятий многих отраслей промышленности.

От качества и эффективности работы систем оборотного водоснабжения зависят производительность технологического оборудования, качеством и себестоимостью продукта, удельный расход сырья и электроэнергии [1].

Таким образом, обеспечение качественной работы систем оборотного водоснабжения дает возможность мобилизовать большие резервы производственных мощностей и добиться значительного повышения эффективности и экономичности работы промышленных предприятий.

Основными потребителями речной воды на химических и коксохимических предприятиях являются водооборотные циклы (ВОЦ), которые расходуют ее на восполнение потерь за счет испарения, капельного уноса и сброса части оборотной воды в канализацию. Потери оборотной воды за счет испарения и капельного уноса являются невозвратными и определяются режимом работы теплообменного оборудования, а также метеорологическими условиями на площадке вокруг градирни (температура и влажность окружающего воздуха, сила и направление ветра и т. д.).

При работе ВОЦ оборотная вода многократно и последовательно подвергается физико-химическим воздействиям. Она нагревается, охлаждается, аэрируется, многократно соприкасается с теплооб-

менной поверхностью. В результате вода постепенно становится более минерализованной. При достижении определенной степени минерализации вода теряет стабильность и приобретает способность к отложению минеральных солей. Для предотвращения этого явления и поддержания требуемого состава оборотной воды, часть ее заменяют на свежую речную воду.

Оборотная вода, выводимая из системы оборотного водоснабжения, сбрасывается в ливневую канализацию предприятия через переливные трубы в чашах градирен (продувка ВОЦ) или через дренажные трубопроводы в технологических цехах (технологические потери). В совокупности с ливневыми водами оборотная вода, сбрасываемая из ВОЦ, формирует на предприятии промышленно-ливневой сток. Расход этого стока часто достигает 80...85 % от суммарного расхода всех сточных вод предприятия.

Промливневой сток содержит относительно высокие концентрации взвешенных веществ, растворенных органических и неорганических соединений. Поэтому он не может быть использован повторно в технологическом водоснабжении без предварительной очистки. Очистка такого стока до качества, делающего возможным его повторное использование, является сложной задачей, требующей значительных капитальных вложений.

Одним из направлений существенного сокращения объемов сточных вод на химических и коксохимических предприятиях является прекращение сброса оборотной воды из ВОЦ. Это направление связано

с переводом ВОЦ на беспродувочный режим работы, т. е. с исключением самой причины образования продувочных вод. Это позволяет свести до минимума масштабы водопользования предприятия и загрязнения источников водоснабжения, вносит значительный вклад в дело охраны окружающей среды.

Однако, при эксплуатации систем оборотного водоснабжения в беспродувочном режиме становится острее проблема солевых отложений в теплообменном оборудовании, увеличивается продуктивность биообрастаний, интенсифицирующая процессы коррозии. Поэтому для обеспечения нормальной работы беспродувочных систем необходимо применение эффективных ингибиторов коррозии и накипеобразования, а также решение проблемы биообрастаний. Одним из направлений решения этих проблем является обработка оборотной воды ингибиторами коррозии и солеотложений.

Из большого числа ингибиторов, синтезированных к настоящему времени [2–4], для обработки оборотной воды водооборотных циклов, работающих в беспродувочном режиме, наиболее широкое применение в отечественной практике нашел цинк-бихромат-фосфатный ингибитор коррозии и отложений (ЦБФ 2-3-3) [5]. Этот ингибитор в течение ряда лет применялся на одном из химических предприятий г. Кемерово для защиты теплообменного оборудования от коррозии, отложений солей жесткости и биологических обрастаний в ВОЦ, работающим в беспродувочном режиме.

Настоящая статья посвящена результатам эксплуатационных испытаний работы промышленного ВОЦ в беспродувочном режиме с применением ингибитора ЦБФ 2-3-3. Испытываемый ВОЦ имел производительность по оборотной воде 9000 м<sup>3</sup>/ч и был снабжен градирней башенного типа.

Эксплуатация ВОЦ в беспродувочном режиме осуществлялась с учетом ряда требований, предъявляемых к таким системам при использовании ингибитора ЦБФ 2-3-3 [6]:

1. Щелочность оборотной воды должна быть не менее 3 мг-экв/л и не должна превышать 5,0 мг-экв/л.
2. Значения рН оборотной воды должны находиться в пределах рН от 7,8 до 8,8. В этом интервале рН обеспечивается устойчивость бактериальных суспензий и уменьшается способность бактерий к адсорбции на поверхности металла.
3. Оборотная вода не должна содержать продукты производства, такие как углеводороды, используемые микроорганизмами как материал для конструктивного метаболизма. Кроме того, наличие углеводородов нарушает устойчивость бактериальной суспензии, вызывает агглютинацию микроорганизмов и оседание их крупнозернистых хлопьев на поверхности металла. В этих условиях ингибитор ЦБФ 2-3-3 утрачивает эффективность как ингибитор биообрастаний.
4. Непрерывное хлорирование оборотной воды является недопустимым. В беспродувочных си-

стемах оборотного водоснабжения хлорирование оборотной воды не является методом предотвращения биообрастаний. Однако периодическое хлорирование оборотной воды необходимо для улучшения санитарно-гигиенических параметров состояния беспродувочных систем.

#### **Ингибирование и реагентная обработка оборотной воды**

Перевод ВОЦ на беспродувочный режим работы был достигнут за счет прекращения сброса оборотной воды в промливневую канализацию через переливные патрубки в чаше градирен, через гидрозатворы технологического оборудования, сливные бачки в туалетах, сальники насосов в технологических цехах. Затем были начаты ингибирование и реагентная обработка оборотной воды.

Ингибирование проводилось комплексным цинк-бихромат-фосфатным ингибитором коррозии и отложений, который состоит из следующих компонентов:

- бихромата натрия;
- сульфата цинка;
- гексаметафосфата натрия.

Реагентная обработка оборотной воды проводилась серной кислотой и водным раствором гипохлорита натрия. Серная кислота использовалась для корректировки щелочности оборотной воды, т. е. поддержания ее в пределах, которые обеспечивают стабильность оборотной воды в присутствии ингибитора. Обработка оборотной воды гипохлоритом натрия (хлорирование) проводилась с целью подавления биообрастаний на теплообменных поверхностях теплообменного оборудования.

Компоненты ингибитора (бихромат натрия, сульфат цинка, гексаметафосфат натрия) в сухом виде периодически загружали в растворный бак, установленный рядом с чашей градирни. Емкость растворного бака составляла 1,5 м<sup>3</sup>. Растворение компонентов в оборотной воде осуществлялось в режиме идеального смешения. Для этого в верхнюю и нижнюю части обечайки бака по касательной к ее окружности были вварены два штуцера. В нижний штуцер растворного бака подавалась оборотная вода по трубопроводу, проложенному от коллектора горячей оборотной воды. Через верхний штуцер растворного бака раствор компонента ингибитора самотеком сливался в чашу градирни. Серную кислоту и раствор гипохлорита натрия подавали в чашу градирни из передвижных емкостей, объемом 2 м<sup>3</sup> каждая, изготовленных из нержавеющей стали.

#### **Водно-химический режим работы беспродувочного водооборотного цикла**

Контроль за водно-химическим режимом осуществляли в течение всего периода опытно-промышленных испытаний работы ВОЦ в беспродувочном режиме. Пробы оборотной воды отбирали в ча-

ше градири. На рис. 1 приведена диаграмма изменения щелочности, жесткости оборотной воды, концентрации в ней ионов кальция и магния. Из этой диаграммы видно, что в начале испытаний, когда ВОЦ работал с продувкой системы (май – июль) жесткость оборотной воды составляла 3,3...4,9 мг-экв/л. С момента перехода к беспродувочному режиму работы она начала повышаться и в сентябре составила 12,2 мг-экв/л, а затем начала уменьшаться и в октябре была равна 5,38 мг-экв/л. Причиной такого изменения является то, что в период октября по ноябрь по техническим и технологическим причинам работа ВОЦ в беспродувочном режиме была временно прекращена, возобновлена его продувка и соответственно увеличена подпитка.

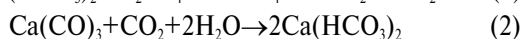
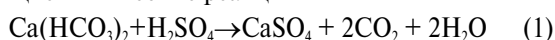
После возобновления работы ВОЦ в беспродувочном режиме вновь началось увеличение жесткости оборотной воды. Максимальное ее значение было достигнуто лишь на второй год испытаний в августе и составило 32,5 мг-экв/л. Затем жесткость оборотной воды начала снижаться и на третий год испытаний (сентябрь – октябрь) составила 5,8...8,5 мг-экв/л. Аналогичная динамика характерна и для концентрации ионов кальция и ионов магния. Из рис. 1 видно, что щелочность оборотной воды в течение всего периода промышленных испытаний изменялась в значительно более узких пределах, чем жесткость и составляла 0,3...4,3 мг-экв/л.



Рис. 1. Диаграмма изменения щелочности и жесткости оборотной воды, концентрации в ней ионов кальция и магния в период испытаний беспродувочного режима работы ВОЦ

Причинами повышения значений жесткости оборотной воды являются:

- повышение коэффициента упаривания оборотной воды, обусловленное переводом ВОЦ на беспродувочный режим работы;
- обработкой оборотной воды серной кислотой, в присутствии которой в воде протекают следующие химические реакции



Реакция (1) протекает очень быстро и снижает щелочность оборотной воды, поддерживая ее в требуемых пределах (не более 5 мг-экв/л). Кроме

того, она переводит карбонатную жесткость в некарбонатную (постоянную) жесткость. Реакция (2) связана с растворением карбонатных отложений, имеющихся в системе. Скорость ее протекания зависит как от концентрации растворенного в воде  $\text{CO}_2$ , так и от количества карбонатных отложений, имеющихся в системе. Поэтому жесткость оборотной воды в процессе испытаний беспродувочного режима сначала увеличивается, а затем уменьшается, достигая, в конечном счете, стабильного уровня. Этот процесс является значительно более медленным и занимает период около 2-х лет (рис. 1).

Снижение жесткости обусловлено уменьшением количества катионов кальция и магния, поступающих в оборотную воду в результате растворения карбонатных отложений, а также выносом их в атмосферу с аэрозолем оборотной воды. Конечным результатом протекания данных процессов в ВОЦ является растворение уже имеющихся в системе ВОЦ карбонатных отложений.

На рис. 2 приведена динамика изменения общего солесодержания оборотной воды, содержания в ней сульфатов, хлоридов и взвешенных веществ. Колебания концентраций в оборотной воде сульфат-ионов и хлорид-ионов обусловлены тремя причинами:

- режимом реагентной обработки оборотной воды серной кислотой и гипохлоритом натрия;
- изменением водно-теплового режима работы водооборотного цикла, следовательно, и коэффициента упаривания оборотной воды;
- изменением концентрации этих ионов в подпиточной воде.

Из этих причин определяющей является первая, связанная с вводом в оборотную воду относительно больших количеств серной кислоты и гипохлорита натрия.

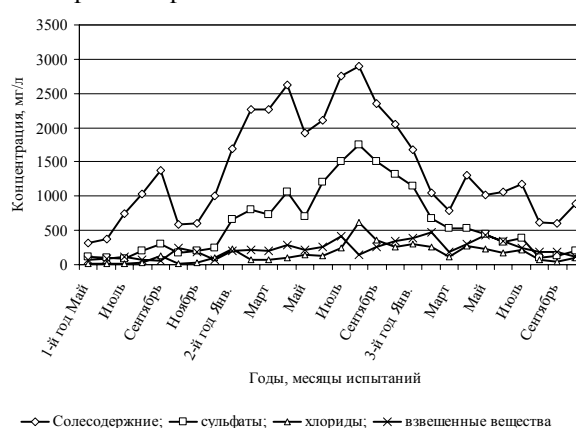


Рис. 2. Диаграмма изменения солесодержания, концентрации сульфатов, хлоридов, взвешенных веществ в оборотной воде в период испытаний беспродувочного режима работы ВОЦ

Устойчивая работа ВОЦ при таких аномально больших значениях показателей его водно-химического режима была достигнута путем ввода компонентов ингибитора – бихромата натрия, сульфата

цинка и гексаметафосфата натрия, а также реагентов — серной кислоты и водного раствора гипохлорита натрия. Концентрации компонентов ингибитора в течение испытаний беспродувочного режима изменялись в пределах, которые составляли: для иона  $\text{Cr}^{6+}$  — 1,02...1,84 мг/л; для иона  $\text{Zn}^{2+}$  — 0,46...1,99 мг/л; для иона  $\text{PO}_4^{3-}$  — 2,18...3,48 мг/л.

#### Коррозионная активность оборотной воды в присутствии ЦБФ 2-2-3

Коррозионную активность оборотной воды в ВОЦ оценивали по скорости коррозии в ней образцов из углеродистой стали (Ст.3), которые представляли собой пластины размером 20×40 мм и толщиной 2...3 мм. Перед установкой в ВОЦ пластины шлифовали наждачной бумагой и полировали алмазной пастой для достижения чистоты их поверхности не ниже 8 класса, обезжиривали в ацетоне и взвешивали.

Скорость коррозии определяли гравиметрическим способом (по убыли веса образцов). Для этого через заданное время образцы вынимали из ВОЦ, очищали механическим способом от продуктов коррозии и помещали на 1...3 мин. в 5 % соляную кислоту, ингибированную уротропином. Затем образцы, промывали водой и ацетоном, сушили и взвешивали.

Скорость коррозии определяли по уравнению

$$v = \frac{G_1 - G_2}{Ft}, \text{ г/(м}^2\cdot\text{ч)},$$

где  $G_1$  — исходная масса образца, г;  $G_2$  — масса образца после контакта с оборотной водой, г;  $F$  — поверхность образца,  $\text{м}^2$ ;  $t$  — время контакта образца с водой, ч.

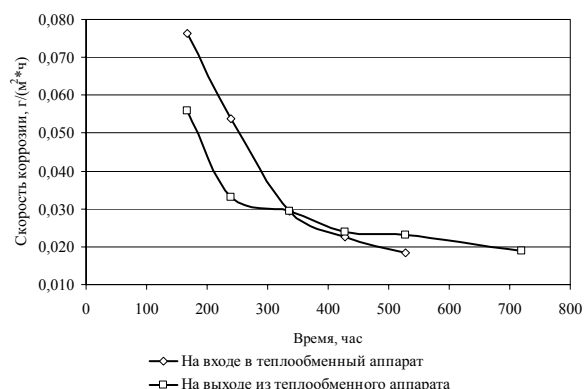
В начале испытаний определена скорость коррозии образцов из углеродистой стали и чугуна для режима работы ВОЦ с его продувкой, когда оборотная вода не подвергалась ингибированию и реагентной обработке. Для этого образцы помещали в специальную кассету, которую устанавливали в чашу градирни. Затем была определена скорость коррозии образцов из этих металлов после начала ингибирования и реагентной обработки. Результаты этих коррозионных испытаний приведены в таблице. Эти данные показывают, что в результате обработки оборотной воды ингибитором ЦБФ 2-3-3 скорость коррозии чугуна и углеродистой стали уменьшилась более чем в 10 раз.

**Таблица.** Коррозионная активность оборотной воды, определенная в чаше градирни

| Материал образца | Время контакта с водой, ч | Концентрация в оборотной воде, мг/л |                  |                    | Скорость коррозии, г/(м <sup>2</sup> ·ч) |
|------------------|---------------------------|-------------------------------------|------------------|--------------------|------------------------------------------|
|                  |                           | $\text{Zn}^{2+}$                    | $\text{Cr}^{6+}$ | $\text{PO}_4^{3-}$ |                                          |
| Сталь Ст.3       | 470                       | 0                                   | 0                | 0                  | 0,387                                    |
| Чугун            | 470                       | 0                                   | 0                | 0                  | 0,435                                    |
| Сталь Ст.3       | 400                       | 1,2                                 | 1,8              | 1,7                | 0,021                                    |
| Чугун            | 400                       | 1,2                                 | 1,8              | 1,7                | 0,052                                    |

Контроль коррозионной активности оборотной воды ВОЦ проводили в течение всего периода эксплуатации его в беспродувочном режиме. Для повышения достоверности получаемых результатов контрольные образцы из углеродистой стали устанавливали в теплообменник, находившийся в технологическом цехе. Образцы устанавливали в трубное пространство теплообменника, в которое поступала оборотная вода для охлаждения технологического продукта. В межтрубное пространство этого теплообменника поступал технологический продукт с температурой 140...150 °С.

На основании результатов проведенных исследований построены зависимости скорости коррозии углеродистой стали от времени контакта с оборотной водой в присутствии ингибитора ЦБФ, которые приведены на рис. 3. Из рисунка видно, что скорость коррозии углеродистой стали в присутствии цинк-бихромат-фосфатного ингибитора составляет 0,075...0,02 г/(м<sup>2</sup>·ч). Причем, наибольшая скорость коррозии наблюдается с момента начала контакта образцов с водой.



**Рис. 3.** Зависимость скорости коррозии углеродистой стали от времени контакта с оборотной водой беспродувочного ВОЦ в присутствии ингибитора ЦБФ 2-3-3

Таким образом, после перевода ВОЦ на беспродувочный режим работы, ингибирования и реагентной обработки оборотной воды скорость коррозии образцов на входе в теплообменник составила 0,01...0,089 г/(м<sup>2</sup>·ч), на выходе из теплообменника от 0,005...0,085 г/(м<sup>2</sup>·ч). Это доказывает, что ингибитор ЦБФ 2-3-3 эффективно защищает оборудование от коррозии в оборотной воде после перевода ВОЦ на беспродувочный режим работы.

#### Склонность оборотной воды к отложению солей жесткости в присутствии ЦБФ

Склонность оборотной воды к отложению солей жесткости и взвешенных частиц оценивали по увеличению массы образцов из нержавеющей стали после их контакта с оборотной водой. Образцы имели размер 20×50 мм, толщину 4...6 мм и устанавливали чашу градирни и в трубки теплообменника одновременно с образцами из углеродистой стали. После того как образцы были вынуты из

оборотной воды, они подвергались сушке на воздухе не менее 48 ч, а затем взвешивались на аналитических весах. Полученные результаты приведены на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что при времени контакта образцов с водой от 150 до 300 ч скорость отложений в оборотной воде, не содержащей ингибитор, уменьшается, а затем увеличивается. Скорость отложений в оборотной воде, содержащей ингибитор, монотонно уменьшается с увеличением времени контакта образцов с водой.

При времени контакта образцов с водой до 450 ч скорость отложений в оборотной воде, содержащей ингибитор выше, чем в воде, не содержащей ингибитор. При увеличении времени контакта образцов с водой свыше 450 ч скорость отложений в оборотной воде, содержащей ингибитор коррозии, становится значительно, чем в воде, не содержащей ингибитор.

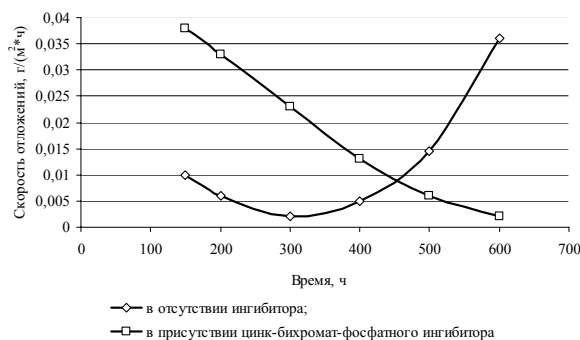


Рис. 4. Динамика отложения взвешенных веществ на образцах из нержавеющей стали в оборотной воде ВОЦ

Определение солей кальция и магния в отложениях на образцах показало их полное отсутствие. Следовательно, взвешенные вещества, осаждающиеся на поверхностях теплообменного оборудования при работе ВОЦ в беспродувочном режиме с применением цинк-бихромат-фосфатного ингибитора, являются продуктами жизнедеятельности микроорганизмов и простейших, развивающихся в объеме оборотной воды.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кучеренко Д.И., Гладков В.А. Оборотно-водоснабжение. — М.: Стройиздат, 1980. — 169 с.
2. Линников О. Д., Подберезный В. Л. и др. Предотвращение накипобразования химическими добавками // Химия и технология воды. — 1990. — Т. 12. — № 7. — С. 616–619.
3. Terry John P., Yates Crystal W. Current cooling water corrosion control technology // Int. Water Conf.: Offic. Proc. 51<sup>st</sup> Annu. Meet., Pittsburgh, Pa, Oct. 22–24, 1990. — Pittsburgh (Pa), 1990. — P. 160–176.
4. Моргулова Т.Х., Новосельцев В.Н., Гронский Р.К. и др. Очистка и защита поверхностей теплоэнергетического и технологического оборудования с помощью комплексонов // Журнал

#### Заключение

Перевод водооборотного цикла промышленного предприятия на беспродувочный режим работы позволил решить две задачи в области охраны водного бассейна реки Томи:

- исключить сброс в промливневую канализацию оборотной воды из ВОЦ и уменьшить, таким образом, суммарное количество промливневых сточных вод, сбрасываемых в р. Томь в среднем на 1100 тыс. м<sup>3</sup> в год;
- уменьшить расход свежей речной воды на подпитку водооборотного цикла в среднем на 1100 тыс. м<sup>3</sup> в год.

Результаты эксплуатационных испытаний работы ВОЦ в беспродувочном режиме подтвердили высокую эффективность цинк-бихромат-фосфатного ингибитора коррозии и отложений солей жесткости. Обработка этим ингибитором оборотной воды уменьшила скорость коррозии углеродистой стали более чем в 10 раз и полностью исключила отложение солей жесткости на металлических поверхностях. В результате этого сократились остатки теплообменного оборудования для очистки его теплообменных поверхностей и уменьшились простои основного технологического оборудования по этим причинам.

Обработка оборотной воды ВОЦ серной кислотой позволила растворить отложения карбоната кальция и продуктов коррозии со стенок теплообменного оборудования и улучшить протекающие в нем теплообменные процессы. Обработка оборотной воды гипохлоритом натрия препятствовала развитию процессов биообрастаний на поверхностях теплообменного оборудования. В результате прекратилось заиливание оборудования, которое наблюдалось до перевода водооборотного цикла на беспродувочный режим работы.

Затраты на эксплуатацию ВОЦ в беспродувочном режиме определяются стоимостью компонентов ингибитора и реагентов, годовой расход которых составил: бихромата натрия — 680 кг; сульфата цинка — 2000 кг; гексаметафосфата натрия — 730 кг; серной кислоты — 25 т; водного раствора гипохлорита натрия — 50 м<sup>3</sup>.

Всесоюз. хим. общества им. Д.И. Менделеева. — 1984. — Т. 19. — № 3. — С. 335–341.

5. Орехов А.И. Эффективность защиты стального КХО от коррозии ингибитором ЦБФ-2-3-3 в беспродувочных системах оборотного водоснабжения // Эксплуатация, модернизация и ремонт оборудования. — 1978. — № 3. — С. 376.
6. Орехов А.И. Требования к водно-химическому режиму беспродувочных систем оборотного водоснабжения при обработке охлаждающей воды ингибитором ЦБФ-2-3-3 // Эксплуатация, модернизация и ремонт оборудования. — 1979. — № 1. — С. 14–17.

Поступила 29.11.2006 г.